

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

| | | |
|--|---|----------------------------|
| In re Application of: |) | |
| |) | |
| Francis PRUCHE et al. |) | |
| |) | |
| Application No.: New U.S. Patent Application |) | Group Art Unit: Unassigned |
| |) | |
| Filed: November 24, 2003 |) | Examiner: Unassigned |
| |) | |
| For: COMPOSITION FOR COLORING A |) | |
| KERATIN MATERIAL, COMPRISING |) | |
| AT LEAST TWO COMPONENTS, |) | |
| AND COLORING PROCESSES |) | |

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 02 15051, filed November 29, 2002, for the above identified United States Patent Application.

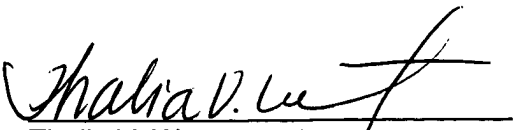
In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 02 15051.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:



Thalia V. Warnement
Reg. No. 39,064

Dated: November 24, 2003

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

| | | | |
|---|----------------------|--|---|
| REMISE DES PIÈCES DATE 29 NOV 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0215051 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 29 NOV. 2002 PAR L'INPI | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Laurent MISZPUTEN - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sinholle 92585 CLICHY cedex France | |
| V s références pour ce dossier (facultatif) OA02385/LM | | | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | | | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> | | N° | Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> |
| | | N° | Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> |
| Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> | | <input type="checkbox"/> | N° <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Agent de coloration des matières kératiniques humaines à au moins deux composants et procédés de coloration | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| Nom ou dénomination sociale | | L'ORÉAL | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | SA | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | 14, rue Royale | |
| | Code postal et ville | 75008 | PARIS |
| Pays | | France | |
| Nationalité | | Française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | 01.47.56.88.03 | |
| N° de télécopie (facultatif) | | 01.47.56.73.88 | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2



Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

29 NOV 2002

LIEU

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0215051

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 260899

V s références pour ce dossier :
(facultatif)

OA02385/LM

6 MANDATAIRE

Nom

MISZPUTEN

Prénom

Laurent

Cabinet ou Société

L'ORÉAL

N ° de pouvoir permanent et/ou
de lien contractuel

Adresse

Rue

6 rue Bertrand Sincholle

Code postal et ville

92585 CLICHY Cedex

N° de téléphone (facultatif)

01.47.56.88.03

N° de télécopie (facultatif)

01.47.56.73.88

Adresse électronique (facultatif)

7 INVENTEUR (S)

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui☒ Non

Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)

Établissement immédiat
ou établissement différé

☒☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui☒ Non**9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE**
(Nom et qualité du signataire)

Laurent MISZPUTEN

29 Novembre 2002

VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI

C. TRAN

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Agent de coloration des matières kératiniques à au moins deux composants et procédés de coloration

La présente invention concerne d'une manière générale un agent de coloration
5 des matières kératiniques à au moins deux composants, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques humaines et divers procédés de coloration le mettant en œuvre.

Dans le domaine de la coloration des matières kératiniques humaines telles que la
10 peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les poils, on utilise à l'heure actuelle des catalyseurs enzymatiques pour activer la coloration de précurseurs de coloration. Ainsi, on active la coloration de polyphénols par oxydation en présence de polyphénoloxydase naturelle. A titre d'exemple, de la catéchine, en présence de polyphénoloxydase naturelle, donne une coloration jaune orangée et les
15 dihydroxyphénylanaline (L. DOPA) donne de la mélanine. L'avantage principal de ces catalyseurs enzymatiques consiste en l'obtention de pigments de couleurs et de nuances originales, sans utilisation de composés oxydants. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé de coloration est l'utilisation d'enzymes, pour lesquels les risques toxicologiques, la stabilité dans les compositions, la
20 reproductibilité, le prix et l'immobilisation souvent nécessaire sont des facteurs qui limitent grandement leurs applications.

D'autre part, ces catalyseurs sont de nature protéique et l'utilisation de protéines n'est pas sans risque pour une utilisation en cosmétologie ou en dermatologie,
25 notamment en raison des réactions de sensibilisation.

L'utilisation de catalyseurs enzymatiques dans les préparations cosmétiques du type auto-bronzant ne permet pas toujours une coloration homogène de la peau. L'application sur l'ensemble du corps de compositions contenant de la
30 dihydroxyacétone (ou DHA), typiquement utilisée dans ce type d'application, est longue et fastidieuse, et l'obtention d'une coloration homogène est difficile.

Dans le domaine des crèmes bronzantes et autobronzantes, une amélioration a été obtenue en utilisant à la place des catalyseurs enzymatiques, des catalyseurs

chimiques. Ainsi, la demande WO 92/20321 A décrit une crème favorisant le brunissement de peaux claires lors d'une exposition au soleil ou à des rayons UVB, dont la composition comprend un milieu physiologiquement acceptable et une pseudocatalase. La pseudocatalase est un complexe de coordination d'un métal de transition dont le métal est Cu(I), Fe(II) ou Mn(II) et le ligand du bicarbonate. Par pseudocatalase, on entend un composé physiologiquement acceptable qui catalyse la dismutation de H₂O₂ in vivo de manière analogue à une catalase.

Pour le traitement de la dépigmentation de la peau liée à des blocages de la transformation de la tyrosine en mélanine, comme par exemple le vitiligo, la demande WO 92/20354 décrit une composition contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une pseudocatalase.

Cette pseudocatalase est un complexe de coordination de Fe(II), Cu(I) ou Mn(II), le ligand étant du bicarbonate.

L'article de K. Schallreuter (« Pseudocatalase is a bis-manganese III-EDTA-(HCO₃)₂ complex activated by UVB or natural sun ; J Investing Dermatol Symp Proc 1999 Sep; 451; 91-6) mentionne l'utilisation d'un mélange d'hydrogénocarbonate de sodium et de manganèse ayant une activité pseudocatalase pour le traitement du vitiligo. Cependant, il n'y a pas, dans l'ensemble de ces documents, d'indication concernant la coloration. D'autre part cette composition contient un chélateur qui est l'EDTA.

25

Dans le domaine de la coloration capillaire, le brevet européen EP 621.029 a décrit une composition comprenant du chlorite de sodium, un sel hydrosoluble de Fe, Mn ou Cu, ou un chélate de ce sel et un précurseur de colorant d'oxydation.

La coloration des cheveux nécessite l'emploi de combinaisons H₂O₂- ammonium ou amine.

On connaît également dans le brevet US 6,399,046 un procédé d'intensification du bronzage naturel de la peau qui consiste à stimuler in situ la mélanogénèse

avec des polyphénols du type catéchine, ester gallique de catéchine ou des extraits de plantes contenant de la catéchine ou un ester gallique de catéchine, en particulier des extraits de feuille de thé vert. Ce procédé n'apporte pas de coloration directe et rapide sur la peau et la présence de mélanocytes est
5 nécessaire.

Il existe donc un besoin de trouver de nouvelles compositions de coloration des matières kératiniques, en particulier de coloration de la peau et / ou des fibres
kératiniques, ne nécessitant pas l'utilisation de systèmes enzymatiques.

10

On a découvert dans la demande de brevet FR 2 814 943 qu'il était possible d'atteindre cet objectif en utilisant un agent de coloration (A) comprenant au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyle (OH) portés par deux
15 atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique, susceptible de se colorer, en présence d'oxygène, par oxydation au moyen d'un système catalytique purement chimique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn (II), et/ou Zn (II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs
20 mélanges. Ledit système catalytique chimique se comporte comme une pseudo-oxydase capable de mimer l'activité oxydase sans les inconvénients liés à l'emploi d'un système enzymatique.

Cependant, la Demanderesse a constaté d'une part que la persistance dans le
25 temps, l'intensité et l'uniformité des couleurs obtenues par ce type d'agent de coloration (A) pouvaient être encore améliorées. D'autre part, ce type de procédé ne permet pas de contrôler suffisamment la réaction de coloration sur les cheveux ou sur la peau et d'obtenir une large gamme de teintes plus ou moins intenses selon les besoins de l'utilisateur et notamment à différents moments dans la
30 journée ou sur une période de plusieurs jours.

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en appliquant sur le support kératinique à colorer une deuxième composition acide (B) après l'application de l'agent de coloration (A) telle que défini précédemment, on

stoppait la réaction de coloration révélée par ledit agent (A). Par un phénomène de mordantage, la composition acide (B) permettait de fixer les tannins ainsi formés sur les protéines des matières kératiniques. L'application de la composition acide (B) permettait de façon inattendue d'une part de renforcer la tenue de la
5 couleur dans le temps et d'autre part de contrôler la réaction de coloration sur le support kératinique en la stoppant jusqu'à obtenir la teinte souhaitée par l'utilisateur.

La demanderesse a découvert également de façon surprenante qu'en appliquant
10 une composition alcaline (C) après l'application de l'agent de coloration (A) telle que défini précédemment et éventuellement après application de la composition (B) acide définie précédemment, on pouvait raviver la couleur obtenue dans l'étape précédente en augmentant son intensité; la nouvelle teinte obtenue pouvant être à nouveau contrôlée en stoppant la réaction au moment choisi par
15 application de ladite seconde composition (B).

Ce processus de coloration, fixation et/ou de ravivage de la couleur peut être renouvelé autant de fois que nécessaires et ce sur une durée de plusieurs jours.

20 La présente invention a donc pour objet un agent de coloration des matières kératiniques à au moins deux composants, caractérisé par le fait qu'il comprend
(i) un premier composant (A) unique ou à deux composants (A_1) et (A_2) comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle
25 aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et au moins un système catalytique comprenant un premier catalyseur (1) choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second catalyseur (2) choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs
30 mélanges ; les catalyseurs (1) et (2) pouvant être présents dans un seul constituant ou séparés dans deux composants (A_1) et (A_2) ;
(ii) un composant (B) comprenant une composition acide et/ou
(iii) un composant (C) comprenant une composition alcaline.

L'invention concerne également divers procédés de coloration des matières kératiniques mettant en œuvre ledit agent de coloration.

Enfin, la présente invention concerne des conditionnements et formes galéniques
5 des différents composants de l'agent de coloration selon l'invention

On entend par "matières kératiniques ", les fibres textiles naturelles constituées de kératine comme le coton, la soie, la laine et les matières comme la peau, le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les poils, les cils et les sourcils ainsi que les
10 muqueuses.

Dans l'agent de teinture conforme à l'invention, le composant (A) peut être unique ou à deux composants (A_1) et (A_2). Il comprend au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone
15 consécutifs du cycle aromatique et au moins un système catalytique comprenant un premier catalyseur (1) choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second catalyseur (2) choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges ; les catalyseurs (1) et (2) pouvant être présents dans un seul
20 composant ou séparés dans deux composants (A_1) et (A_2).

Selon un mode particulier de l'invention, le composant (A) tinctorial comprend deux composants (A_1) et (A_2) conditionnés séparément avec :
(A_1) comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable ledit précurseur de
25 colorant et l'un des catalyseurs (1) ou (2) et (A_2) comprenant dans un milieu physiologiquement l'autre des catalyseurs (1) ou (2).

Les proportions du premier catalyseur (1) et du second catalyseur (2) sont de préférence choisies de telle sorte que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

30

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO_3 dans la composition.

Généralement, le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et est typiquement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

Dans le cas de Zn(II), le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas de Mn(II).

Typiquement, ce rapport est de 10^{-4} ou plus, de préférence 10^{-3} ou plus, et de préférence de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

Dans le cas d'un mélange de Mn (II) et Zn (II), le rapport varie généralement de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} , ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de Zn (II) dans le mélange s'accroît.

Généralement, la concentration molaire en Mn (II), Zn (II), ou Mn (II) + Zn (II) dans la composition finale varie de 10^{-3} à 10 mM/l, de préférence de 10^{-2} à 1 mM/l.

Lorsqu'on utilise seulement un ou plusieurs sels ou oxydes de Mn (II), la concentration molaire en Mn(II) dans la composition finale est typiquement de 10^{-3} à 10^{-1} mM/l, de préférence 10^{-2} à 10^{-1} mM/l.

De préférence, lorsqu'on utilise uniquement un ou plusieurs sels ou oxydes de Zn(II), la concentration en Zn(II) dans la composition finale est de $5 \cdot 10^{-2}$ à 10 mM/l, mieux de $5 \cdot 10^{-1}$ à 1 mM/l.

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO_3 dans la composition.

Généralement, le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et est typiquement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

Dans le cas de Zn(II), le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas de Mn(II).

Typiquement, ce rapport est de 10^{-4} ou plus, de préférence 10^{-3} ou plus, et de préférence de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

Dans le cas d'un mélange de Mn (II) et Zn (II), le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie généralement de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} , ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de Zn (II) dans le mélange s'accroît.

Généralement, la concentration molaire en Mn (II), Zn (II), ou Mn (II) + Zn (II) dans la composition finale varie de 10^{-3} à 10 mM/l, de préférence de 10^{-2} à 1 mM/l.

Lorsqu'on utilise seulement un ou plusieurs sels ou oxydes de Mn (II), la concentration molaire en Mn(II) dans la composition finale est typiquement de 10^{-3} à 10^{-1} mM/l, de préférence 10^{-2} à 10^{-1} mM/l.

De préférence, lorsqu'on utilise uniquement un ou plusieurs sels ou oxydes de Zn(II), la concentration en Zn(II) dans la composition finale est de $5 \cdot 10^{-2}$ à 10 mM/l, mieux de $5 \cdot 10^{-1}$ à 1 mM/l.

Parmi les sels de Mn(II) et Zn(II) convenant pour la présente invention, on peut citer les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate et perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges. Ils peuvent provenir d'une eau minérale naturelle.

5

A titre d'exemple, on peut citer le chlorure de manganèse, le carbonate de manganèse (par exemple rhodochrosite), le difluorure de Mn (II), l'acétate de Mn(II) tétrahydraté, le lactate de Mn (II) trihydraté, le phosphate de Mn (II), l'iodure de Mn (II), le nitrate de Mn (II) trihydraté, le bromure de Mn (II) et le perchlorate de Mn (II) tétrahydraté, et le sulfate de Mn (II) monohydraté.

10

Les sels particulièrement préférés sont $MnCl_2$ et $ZnCl_2$.

Les sels d'acides carboxyliques incluent également des sels d'acides carboxyliques hydroxylés tels que le gluconate.

15

Parmi les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux, on peut citer les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, préférentiellement l'hydrogénocarbonate de Na. Ils peuvent provenir d'une eau minérale naturelle.

20

Comme indiqué précédemment, le système catalytique chimique selon l'invention constitue une pseudo-oxydase en ce qu'il oxyde les polyphénols, en présence d'oxygène, comme ferait un catalyseur enzymatique naturel ayant une activité polyphénoloxydase.

25

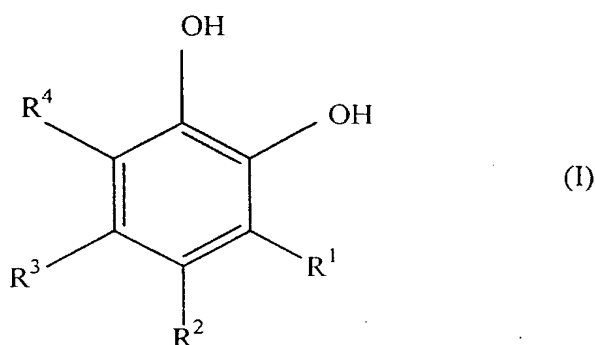
Les précurseurs de colorant des compositions de l'invention sont des composés ou mélanges de composés comprenant au moins un cycle aromatique, de préférence un cycle benzénique, comportant au moins deux groupes hydroxyles (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique.

30

Le cycle aromatique peut être un cycle aromatique condensé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tel que le naphthalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le

chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine.

Les précurseurs de colorant selon l'invention peuvent être représentés par la
5 formule :



dans laquelle les substituents R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical halogène, hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement
10 substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R^1 à R^4 forment conjointement un
15 cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi
20 éventuellement substitués.

Les radicaux alkyles sont généralement les radicaux alkyles en C_1 - C_{10} , de préférence les radicaux alkyles en C_1 - C_6 , tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

Les radicaux alcoxy sont en général les radicaux alcoxy en C₁-C₂₀, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C₁-C₂₀) alkyle
5 (C₁-C₂₀), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.

Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C₄-C₈, de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles
10 peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine et cétone.

Les radicaux alcényles sont de préférence des radicaux en C₁-C₂₀, tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène.

15

Les radicaux contenant un ou plusieurs atomes de silicium sont de préférence les radicaux polydiméthylsiloxane, polydiphenylsiloxane, polydiméthylphénylsiloxane, stéaoxydiméthicone.

20 Les radicaux hétérocycliques sont en général des radicaux comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine ou cétone.

25 Parmi les radicaux hétérocycliques préférés, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle,
30 isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.

Les précurseurs de colorant préférés sont :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épicatéchine,

- les flavonols comme la quercétine,
- les anthocyanidines comme la péonidine,
- les anthocyanines, par exemple l'oenine,
- les hydroxybenzoates, par exemple l'acide gallique,
- 5 - les flavones comme la lutéoline,
- les iridoïdes comme l'oleuropéine,

ces produits pouvant être osylés (par exemple glucosylés) et /ou sous forme d'oligomères (procyanidines) ;

- 10 - les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement osylés (par exemple glucosylés) ;
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- 15 - le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique ;
- 20 - les hydroxycoumarines ;
- les hydroxyisocoumarines ;
- les hydroxycoumarones ;
- les hydroxyisocoumarones ;
- les hydroxychalcones ;
- 25 - les hydroxychromones ;
- les anthocyanes ;
- les quinones ;
- les hydroxyxanthonés ; et
- les mélanges de ceux-ci.

30

Lorsque les précurseurs de colorant présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention.

En faisant varier la nature des différents précurseurs de colorant et leurs proportions dans la composition, on peut faire varier la couleur de la composition de coloration finale. On obtient ainsi une palette de couleurs.

- 5 Les polymères formés en particulier avec la catéchine, l'acide gallique et leurs dérivés (tannins) ont des propriétés antimicrobiennes par emprisonnement des microorganismes lors de la polymérisation. Ces tannins ont également des propriétés astringentes intéressantes pour la peau.
- 10 Les précurseurs de colorants peuvent être des extraits de plantes, fruits, agrumes, légumes et des mélanges de ces extraits, qui contiennent de nombreux polyphénols tels que définis précédemment.

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de rose, le sorgho et de thé.

15

Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin), de cacao (fèves et/ou cabosses) et de banane.

Parmi les extraits de légumes, on peut citer l'extrait de pomme de terre.

20

On peut également utiliser des mélanges d'extraits de plantes et/ou de fruits tels que des mélanges d'extraits de pomme et de thé et des mélanges d'extraits de raisin et de pomme.

- 25 Suivant les parties de fruits utilisés, par exemple pulpe ou pépins de raisin, la coloration obtenue est différente.

- La quantité de précurseur de colorant dans la composition finale doit être suffisante pour obtenir une coloration visible. Cette quantité peut varier dans de
30 larges mesures en fonction de la nature du précurseur et de l'intensité voulue pour la coloration.

En général, on obtiendra une coloration convenable lorsque la quantité de précurseur de colorant est telle que la teneur en précurseur de colorant dans le composant (A) final est d'au moins 10 micromoles par millilitre de composant (A).

- 5 Le milieu physiologiquement acceptable du composant (A) tinctorial ou des composants (A_1) et (A_2) est un milieu solide ou liquide ne nuisant pas à la propriété de coloration des précurseurs ni à l'effet catalytique du système catalytique. Il est de préférence un milieu solubilisant du précurseur de colorant et à propriété bactériostatique.

10

Parmi les solvants des précurseurs convenant pour la formulation des compositions selon l'invention, on peut citer l'eau, les alcools, les solvants polaires et leurs mélanges.

- 15 Les alcools sont de préférence des alcanols inférieurs (C_1 - C_6) tels que l'éthanol et l'isopropanol et les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentane diol.

- Parmi les solvants polaires, on peut citer les éthers, les esters (en particulier les acétates), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthylpyrrolidone (NMP), les
20 cétones (en particulier l'acétone) et leurs mélanges.

25

Le milieu physiologiquement acceptable comprend de préférence de l'eau (en particulier distillée ou permutée) ou un mélange eau/alcool, en particulier eau/éthanol.

- 30 La quantité d'alcool dans le mélange eau/alcool peut représenter jusqu'à 80% en poids du mélange eau/alcool, de préférence 1 à 50% en poids et mieux 5 à 20% en poids.
- De préférence, le composant (A) selon l'invention est exempte d'agent de chélation des sels de Mn (II) et/ou Zn (II) utilisés, car ces agents tendent à inhiber l'oxydation des précurseurs de colorant.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition (A) tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

5

Lorsqu'il est destiné à la coloration des cheveux, le composant tinctorial (A) sous forme unique ou les deux composants (A_1) et (A_2) conditionnés séparément peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de lotion, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture
10 des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Il peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs
15 mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des
20 agents filmogènes, des céramides, des agents opacifiants, des propulseurs.

Lorsqu'il est destiné à la coloration de la peau, le composant tinctorial (A) sous forme unique ou les deux composants (A_1) et (A_2) conditionnés séparément peuvent se présenter sous forme de crème, d'un lait, ou sous la forme d'un gel ou
25 d'un gel crème, d'une lotion, d'une poudre, d'un solide ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une coloration de la peau. Il peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration de la peau, tels que les corps gras, les solvants organiques, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs
30 mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les émoullients, les silicones, les agents

anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les tensioactifs, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les propulseurs, les colorants, les filtres solaires organiques ou minéraux.

5

Le composant (A) sous forme unique ou les deux composants (A₁) et (A₂), indépendamment l'un de l'autre, peuvent être conditionnés sous différentes formes telles que par exemple sous forme de tube métallique hermétique à l'air, de sachet, de lingette scellée, d'ampoule, d'aérosol, de spray ou de bloc solide ou
10 tout autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

15

Selon une première réalisation, le composant (A) selon l'invention peut être conditionné dans un dispositif à un seul compartiment dans lequel se trouvent le ou les précurseurs de colorant et le système catalytique.

20

Ce dispositif peut être par exemple un tube métallique hermétique à l'air ; un sachet ; une lingette scellée ; une ampoule ; un aérosol contenant un ou plusieurs gaz propulseurs inertes classiques choisis parmi l'azote, les hydrocarbures saturés comme le butane, le propane, l'isopropane ou les hydrocarbures fluorés
comme par exemple le Fréon® ; un spray muni d'une pompe sans reprise d'air ; un bloc solide comme un galet pour le bain.

25

Dans une seconde réalisation, le composant (A) selon l'invention peut être conditionné sous forme d'un kit comportant deux conteneurs distincts contenant respectivement les composants (A₁) et (A₂) tels que définis précédemment, les composants (A₁) et (A₂) étant mélangés ou appliqués successivement au moment de l'emploi.

30

Chacun des deux conteneurs, indépendamment l'un de l'autre peut être conditionné par exemple sous forme de tube hermétique à l'air, de sachet, de lingette scellée, d'ampoule, d'aérosol, de spray muni d'une pompe sans reprise

d'air ou de bloc solide comme un galet pour le bain ou tout autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

On peut prévoir également un dispositif aérosol à deux compartiments contenant
5 respectivement les composants (A_1) et (A_2) et avec lesquels un orifice de distribution peut être mis en communication de manière sélective ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de l'emploi.

On peut prévoir aussi un système à deux compartiments équipés chacun d'une
10 pompe sans reprise d'air, le premier compartiment contenant le composant (A_1) avec le ou les précurseurs de colorant et un des catalyseurs (1) ou (2) tels que définis ci-dessus, et l'autre compartiment contenant le composant (A_2) avec l'autre des catalyseurs (1) ou (2) ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de
15 l'emploi.

Dans une troisième réalisation, le composant (A) unique ou à deux composants (A_1) et (A_2) selon l'invention peut se présenter sous forme d'un ou deux blocs solides délitables dans l'eau comme des galets pour le bain. Lesdits blocs solides
20 peuvent être effervescents .

Dans l'agent de teinture conforme à l'invention, le composant (B) de fixation de la couleur comprend une composition aqueuse contenant au moins un acide minéral ou organique.
25

Le pH du composant (B) varie en général de 1 à 6 et plus préférentiellement de 2 à 5.

Parmi les acides minéraux utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple
30 l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou leurs mélanges.

Le composé (B) peut être constitué d'une eau naturellement acide telle que par exemple une eau déminéralisée.

Parmi les acides organiques utilisables selon l'invention, on peut citer l'acide acétique, les α -hydroxy-acides, les β -hydroxy-acides, les α - et β -cétoacides et leurs mélanges.

- 5 Les hydroxy-acides sont choisis notamment parmi les acides glycolique, lactique, malique, tartrique, citrique, mandélique, salicylique ainsi que leurs dérivés alkylés comme l'acide n-octanoyl-5-salicylique, l'acide n-dodécanoyl-5-salicylique, l'acide 2-hydroxy-3-méthylbenzoïque, ou encore leurs dérivés alcoylés comme l'acide 2-hydroxy-3-méthoxybenzoïque ou leurs mélanges. On utilisera préférentiellement
10 selon l'invention l'acide lactique, l'acide glycolique ou l'acide citrique et leurs mélanges.

- Le composant (B) de fixation de la couleur peut être conditionné sous différentes formes telles que notamment un flacon, un pot, un tube, des sachets, des lingettes
15 , un aérosol, un spray, un bâton solide ou toute autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

- Selon la présente invention, l'agent le composant (C) de ravivage de la couleur comprend une composition aqueuse contenant au moins une base minérale et/ou
20 une base organique.

Le pH du composant (B) varie en général de 7 à 12 et plus préférentiellement de 8 à 10.

- 25 Parmi les bases minérales utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple les sels de métal alcalin ou de métal alcalinoterreux comme la soude, la potasse ou l'ammoniaque ; les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux tels que les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et plus particulièrement l'hydrogénocarbonate de Na ; ainsi que leurs mélanges. Le composant (C) peut
30 être également constituée d'une eau minérale naturellement alcaline telle que l'Eau de Vichy, l'Eau de La Roche Posay.

Parmi les bases organiques, on peut citer par exemple les alcanolamines telle que la triéthanolamine.

Le composant (C) de ravivage de la couleur peut être conditionné sous différentes formes telles qu'un flacon, un pot, un tube, des sachets, des lingettes, un aérosol, un spray, un bâton solide ou tout autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

Pour révéler la coloration des compositions suivant l'invention, il suffit de mettre la composition contenant au moins un précurseur de colorant et une quantité efficace du système catalytique selon l'invention, en présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène (par exemple l'oxygène de l'air).

Les compositions selon l'invention sont utiles pour la coloration de la peau, du cuir chevelu, des ongles ou des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les cils, les sourcils et les poils. Différents procédés d'application des compositions selon l'invention peuvent être utilisés.

Selon un premier procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis précédemment. Lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B) acide tel que défini précédemment pour fixer la couleur. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

Selon un deuxième procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseurs (1) et (2) puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) et (2). Lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B)

acide tel que défini précédemment pour fixer la couleur. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

Selon un troisième procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis précédemment. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application de la composition (B) tel que défini précédemment.

Selon un quatrième procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique, un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseur (1) et (2) puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) et (2). Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application de la composition (B) tel que défini précédemment.

Les agents de teinture de l'invention, en fonction du choix des précurseurs de colorant, peuvent être utilisés dans de nombreuses applications cosmétiques. Ils peuvent être utilisés pour la teinture des cheveux.

Dans le cadre de la cosmétique spécifique à la peau, les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour le bronzage et/ou le brunissement artificiel de la peau, et /ou la bonne mine.

Dans le cadre de la cosmétique spécifique à la peau, les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour le maquillage de la peau notamment pour réaliser des tatouages par l'intermédiaire de pochoirs en modulant les couleurs. Ils peuvent également être utilisés pour moduler la couleur
5 suivant les zones de relief du visage. Ils peuvent être appliqués sur le visage ou les mains pour masquer des défauts de pigmentation tels que le vitiligo, le masque de grossesse, ainsi que des imperfections de la peau comme des cicatrices, les tâches de vieillissement, le chloasma et la couperose.

10 Les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour le maquillage des ongles, des cils et des sourcils.

Les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour la teinture des fibres textiles kératiniques. Les agents de teinture de l'invention
15 peuvent être utilisés également pour la coloration alimentaire.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

Exemple 1**Composant A à deux composants A₁ et A₂ suivants**

5

Composant A₁ : crème blanche

| | | | |
|----|------------------------|--|-----------|
| 10 | Phase a ₁ : | Glycéryle stéarate (et) PEG-100 stéarate | 2,5 % |
| | | Polysorbate 60 | 2,5 % |
| | | Alcool cétylique | 1 % |
| | | Alcool stéarylique | 1 % |
| | | Paraffine | 5 % |
| | | Conservateur | 0,1 % |
| 15 | Phase b ₁ : | Conservateur | 0,2 % |
| | | Carbomer | 0,3 % |
| | | Base | 0,2 % |
| | | Catéchine | 0.2% |
| | | Propyl gallate | 2% |
| | | Mn Cl ₂ | 0.0002% |
| 20 | | Eau | qsp 100 % |

Composant A₂ : crème blanche

25

| | | | |
|----|------------------------------|--|-----------|
| 30 | <u>Phase a₂ :</u> | Glycéryle stéarate (et) PEG-100 stéarate | 2,5 % |
| | | Polysorbate 60 | 2,5 % |
| | | Alcool cétylique | 1 % |
| | | Alcool stéarylique | 1 % |
| | | Paraffine | 5 % |
| | | Conservateur | 0,1 % |
| 35 | <u>Phase b₂ :</u> | Conservateur | 0,2 % |
| | | Carbomer | 0,3 % |
| | | Bicarbonate de sodium | 1% |
| | | Base | 0,2 % |
| | | Eau | qsp 100 % |

Mode opératoire :

Chaque phase a_1 ou a_2 est préparée par homogénéisation des différents constituants à 75°C. Chaque phase b_1 ou b_2 est ajoutée respectivement à la phase a_1 ou a_2 à une température de 75°C. Le mélange est refroidi à 25°C

5

Chacune de ces préparations est introduite dans un des compartiments d'un flacon pompe à deux compartiments et se mélangera à l'autre en sortie de pompe ce qui amènera à produire une crème teintée.

10 Composant B : Gel aqueux acide

| | | | |
|----|---------|--|-----------|
| | Phase 1 | Acrylates/ C_{10} - C_{30} alkyl acrylate crosspolymer | 0,25 % |
| | | Base | 0,15 % |
| 15 | Phase 2 | Xanthane | 0,3 % |
| | | Glycérol | 3 % |
| | | Propylène glycol | 3 % |
| | | PEG-8 | 3 % |
| | | Acide lactique | 0,5 % |
| 20 | | Conservateur | 0,1 % |
| | | Eau | qsp 100 % |

Mode opératoire

25

Phase 1 : On disperse l'acide carboxylique dans l'eau puis on le neutralise par la base

Phase 2 : La phase est préparée par homogénéisation des différents constituants. Le mélange phase 1 et 2 est ensuite opéré. Le pH obtenu est inférieur à 5

30

Composé C : Solution aqueuse basique

| | | |
|----|------------------------------|-------|
| 35 | Glycérol | 3 % |
| | PEG-8 | 3 % |
| | Triéthanolamine | 0,9 % |
| | Conservateur | 0,1 % |
| | Eau de Vichy (Eau de Lucas) | 5 % |

Eau

qsp 100 %

La triéthanolamine peut-être avantageusement remplacée par la soude.

- 5 On applique au moyen du flacon pompe le composant (A) sur la peau. On obtient au bout d'environ de 5 minutes une couleur homogène donnant à l'utilisateur un teint
halé. Puis on fixe la couleur ainsi obtenue en appliquant sur la zone colorée de la
peau le gel acide (B). Au bout de quelques heures, selon le souhait de l'utilisateur,
on peut raviver la couleur (rétablir la première teinte obtenue en appliquant (A) puis
10 (B)) en appliquant la solution (C) suivie éventuellement de l'application du produit (B)
pour fixer à nouveau la couleur.

REVENDECATIONS

1. Agent de coloration des matières kératiniques à au moins deux composants, caractérisé par le fait qu'il comprend :

- 5 (i) un premier composant (A) unique ou à deux composants (A_1) et (A_2) comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et au moins un système catalytique comprenant un premier catalyseur (1)
 10 choisi parmi les sels et oxydes de Mn (II) et/ou de Zn (II) et leurs mélanges et un second catalyseur (2) choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges ; les catalyseurs (1) et (2) pouvant être présents dans un seul constituant ou séparés dans deux composants (A_1) et (A_2) ;
- 15 (ii) un composant (B) comprenant une composition acide et/ou
 (iii) un composant (C) comprenant une composition alcaline.

2. Agent de teinture selon la revendication 1, où le composant (A) comprend deux composants (A_1) et (A_2) avec :

- 20 (A_1) comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable ledit précurseur de colorant et l'un des catalyseurs (1) ou (2)
 (A_2) comprenant dans un milieu physiologiquement l'autre des catalyseurs (1) ou (2).

3. Agent de teinture selon la revendication 1 ou 2, où dans le composant (A), les proportions du premier catalyseur (1) et du second catalyseur (2) sont choisies de telle sorte que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

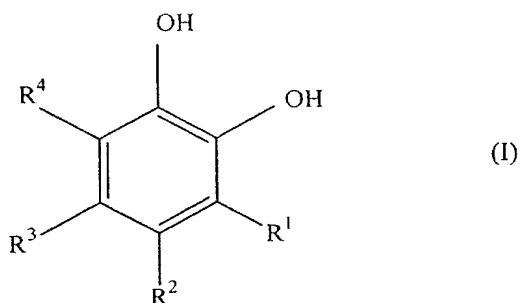
$$\frac{[Mn(II)] + [Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

30

où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO_3 dans la composition.

4. Agent selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et mieux encore de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.
5. Agent selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-4} à < 1 , de préférence de 10^{-3} à < 1 , et mieux encore de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.
6. Agent selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} .
7. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les sels de Mn(II) et de Zn(II) du composant (A) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate, perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.
8. Agent selon la revendication 7, caractérisé en ce que le sel de Mn(II) et/ou de Zn(II) est le chlorure.
9. Agent selon la revendication 7, caractérisée en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.
10. Agent selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.
11. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.
12. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

13. Agent selon la revendication 12, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :



dans laquelle les substituents R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent un
 5 atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate
 d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement
 substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle
 éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle
 pouvait être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical
 10 hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un
 ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R^1 à R^4 peuvent former
 conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou
 plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles
 saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

15

14. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce
 que le précurseur de colorant est choisi parmi les flavanols, les flavonols, les
 anthocyaninidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les
 iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme
 20 d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-
 dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses
 dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et
 ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses
 dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les
 25 hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les
 hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les

anthocyanes, les quinones, les hydroxyxantones, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

5 **15.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

10 **16.** Agent selon la revendication 15, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de cacao, de sorgho, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

15 **17.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est présent dans le composant (A) finale en une quantité d'au moins 10 micromoles par millilitre de composant (A).

18 **18.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable du composant (A) ou des composants (A₁) et (A₂) est un milieu solubilisant du précurseur de colorant, de préférence à propriété bactériostatique.

20 **19.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable du composant (A) ou des composants (A₁) et (A₂) comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant.

25 **20.** Agent selon la revendication 19, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, les acétones et leurs mélanges.

30 **21.** Agent selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'alcool est un alcool ou un alcanediol.

22. Agent selon la revendication 20, caractérisé en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.

23. Agent selon la revendication 22, caractérisé en ce que d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.

5 **24.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée en ce que le composant (A) est exempté de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).

10 **25.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, où le composant (A) sous forme unique ou les composants (A₁) et (A₂) se présentent sous forme de crème, de lait, de gel, de gel crème, de lotion, de poudre, de bloc solide.

15 **26.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, où le composant (A) est conditionné dans un dispositif à un seul compartiment dans lequel se trouvent le ou les précurseurs de colorant et le système catalytique.

27. Agent de teinture selon la revendication 26 où le dispositif est choisi dans le groupe constitué par un tube métallique hermétique à l'air, une ampoule, un sachet, une lingette scellée, un aérosol contenant un ou un plusieurs gaz
20 propulseurs inertes classiques, un dispositif à pompe sans reprise d'air ou un bloc solide.

28. Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, où le
25 composant (A) à deux composants (A₁) et (A₂) est conditionné sous forme d'un kit comportant deux conteneurs distincts ; le premier conteneur contenant le composant (A₁) comprenant le ou les précurseurs de colorant et un des catalyseurs (1) ou (2) tels que définis dans les revendications précédentes, l'autre conteneur contenant le composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) ou (2), les composants (A₁) et (A₂) étant mélangés ou appliqués successivement au
30 moment de l'emploi.

29. Agent de teinture selon la revendication 28, où chaque conteneur, indépendamment l'un de l'autre, est conditionné dans un dispositif choisi dans le groupe constitué par un tube métallique hermétique à l'air, une ampoule, un

sachet, une lingette scellée, un aérosol contenant un ou un plusieurs gaz propulseurs inertes classiques, un dispositif à pompe sans reprise d'air ou un bloc solide.

- 5 **30.** Agent de teinture selon la revendication 28, où le dispositif est un aérosol à deux compartiments contenant respectivement les composants (A_1) et (A_2) et avec lesquels un orifice de distribution peut être mis en communication de manière sélective ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de l'emploi.

10

- 31.** Agent de teinture selon la revendication 28, où le dispositif est un système à deux compartiments équipés chacun d'une pompe sans reprise d'air, le premier compartiment contenant le composant (A_1), et l'autre compartiment contenant le
15 composant (A_2) ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de l'emploi.

- 32.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 où le composant (A) se présente sous forme d'un ou deux blocs solides délitables dans
20 l'eau.

- 33.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 32 où le composant (B) comprend une composition aqueuse contenant au moins un acide minéral ou organique.

25

- 34.** Agent de teinture selon la revendication 33 où le pH du composant (B) varie en général de 1 à 6 et plus préférentiellement de 2 à 5.

- 35.** Agent de teinture selon la revendication 33 où l'acide minéral est choisi parmi
30 l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou leurs mélanges.

- 36.** Agent de teinture selon la revendication 33 où le composant (B) est constituée d'une eau naturellement acide .

37. Agent de teinture selon la revendication 33 où l'acide organique est choisi parmi l'acide acétique, les α -hydroxy-acides, les β -hydroxy-acides, les α - et β -cétoacides ou leurs mélanges.

5 **38.** Agent de teinture selon la revendication 33 où l'acide organique est choisi parmi les acides glycolique, lactique, malique, tartrique, citrique, mandélique, salicylique ainsi que leurs dérivés alkylés ou alcoxylés et leurs mélanges.

39. Agent de teinture selon la revendication 38 où l'acide organique est choisi parmi l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide citrique et leurs mélanges.

10

40. Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, où le composant (B) est conditionné sous forme de flacon, de pot, de tube, de sachet, de lingette, d'aérosol, de spray, de bâton solide.

15 **41.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, où le composant (C) comprend une composition aqueuse contenant au moins une base minérale et/ou une base organique.

42. Agent de teinture selon la revendication 41, où le pH du composant (C) varie
20 en général de 7 à 12 et plus préférentiellement de 8 à 10.

43. Agent de teinture selon la revendication 41, où la base minérale est choisi parmi les sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux ; les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux et leurs mélanges

25

44. Agent de teinture selon la revendication 41 ou 42, où le composant (C) est une eau minérale naturellement alcaline.

45. Agent de teinture selon la revendication 41, où la base organique est choisie
30 parmi les alcanolamines.

46. Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 45, où le composant (C) est conditionné sous forme de flacon, de pot, de tube, de sachet, de lingette, d'aérosol, de spray, de bâton solide.

5 47. Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis dans l'une quelconque des revendications
10 précédentes ; lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B) acide tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes pour fixer la couleur ; si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des
15 revendications précédentes ; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

48. Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par
20 exemple l'oxygène de l'air, on applique dans un premier temps sur le support kératinique un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseur (1) ou (2) tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant
25 (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) ou (2) ; lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B) acide tels que définis dans les revendications précédentes pour fixer la couleur. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des
30 revendications précédentes ; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

49. Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par

exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes ; si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application d'un composant (B) acide tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

10 **50.** Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, on applique dans un premier temps sur le support kératinique un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseur (1) ou (2) tels que définis dans l'une quelconque des
15 revendications précédentes puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) ou (2) ; si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des revendications
20 précédentes ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application d'un composant (B) acide tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

51. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1
25 à 46, comme produit de teinture capillaire.

52. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le bronzage et/ou le brunissement artificiel de la peau et /ou la bonne mine.

30

53. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage de la peau.

54. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le camouflage des imperfections de la peau.

5 **55.** Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage des ongles, des cils et sourcils.

56. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit de teinture des fibres textiles kératiniques.

10

57. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit de teinture alimentaire.

54. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le camouflage des imperfections de la peau.

55. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage des ongles, des cils et sourcils.

56. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit de teinture des fibres textiles kératiniques.

54. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le camouflage des imperfections de la peau.

55. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage des ongles, des cils et sourcils.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.
1300 I STREET, N.W.
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW PATENT APPLICATION
FILING DATE: NOVEMBER 24, 2003
INVENTORS: FRANCIS PRUCHE ET AL.
ATTY. DOCKET NO.: 05725.1256-00000**